

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

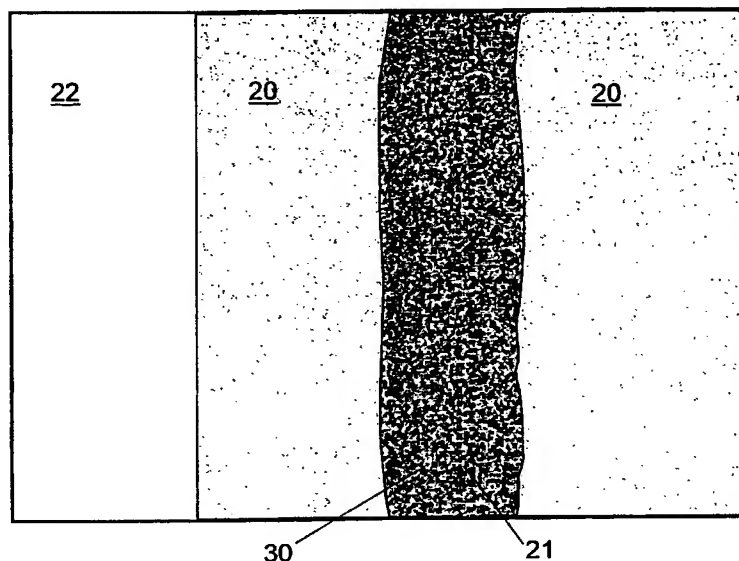
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/16677 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C30B 15/10**, C03B 19/09
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08981
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 2001 (02.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 41 582.2 24. August 2000 (24.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Quarzstrasse, 63450 Hanau (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FABIAN, Heinz** [DE/DE]; Westring 29, 63762 Grossostheim (DE). **LEIST, Johann** [DE/DE]; Breite Schneise 13, 63674 Altenstadt (DE). **WERDECKER, Waltraud** [DE/DE]; Schönbornstrasse 80, 63456 Hanau (DE).
- (74) Anwalt: **STAUDT, Armin**; Edith-Stein-Strasse 22, 63075 Offenbach/Main (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, NO, SG, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SILICA CRUCIBLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: QUARZGLASTIEGEL SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DESSELBEN



(57) Abstract: The invention relates to a silica crucible and to a method for producing the same. The aim of the invention is to improve the thermal stability and handleability of silica crucibles whose crucible walls include at least one dopant-containing SiO<sub>2</sub> intermediate layer. To this end, the dopant contains at least one nucleating agent of a kind and in an amount sufficient to induce the formation of cristobalite during heating of the silica crucible to at least 1400 °C. According to a simple and inexpensive method for producing the inventive silica crucible a crucible is provided with a silica crucible wall which includes at least one dopant-containing SiO<sub>2</sub> intermediate layer. Said dopant contains at least one nucleating agent of a kind and in an amount sufficient to induce the formation of cristobalite during heating of the silica crucible to at least 1400 °C.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]





(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

---

**(57) Zusammenfassung:** Um bei einem bekannten Quarzglastiegel, in dessen Tiegelwandung mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht eingeschlossen ist, die thermischer Stabilität und die Handhabbarkeit zu verbessern, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass der Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass dieses beim Aufheizen des Quarzglastiegels auf mindestens 1400 °C eine Bildung von Cristobalit bewirkt. Bei einem einfachen und kostengünstigen Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Quarzglastiegels, wird ein Tiegel mit einer Tiegelwandung aus Quarzglas, in welcher mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht eingeschlossen wird, bereitgestellt, wobei der Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass beim Aufheizen des Quarzglastiegels auf mindestens 1400 °C eine Bildung von Cristobalit bewirkt wird.

**Patentanmeldung**

**Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG  
Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.**

**Quarzglastiegel sowie Verfahren zur Herstellung desselben**

5

Die Erfindung betrifft einen Quarzglastiegel, mit einer Tiegelwandung, in der mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht eingeschlossen ist.

- 10 Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels, indem ein Tiegel mit einer Tiegelwandung aus Quarzglas, in welcher mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht eingeschlossen wird, bereitgestellt wird.

- Ein derartiger Quarzglastiegel und ein Verfahren zu seiner Herstellung sind aus der
- 15 DE-A-19710672 bekannt. Darin wird die Herstellung eines Quarzglastiegels zum Ziehen eines Siliziumeinkristalls beschrieben, wobei zunächst eine Außenschicht des Tiegels hergestellt wird, indem  $\text{SiO}_2$ -Pulver in eine Metallform gegeben und an deren Innenwandung abgelagert wird. Auf der so hergestellten Außenschicht wird anschließend eine Zwischenschicht erzeugt, indem während des Rotierens der
- 20 Metallform ein zweites  $\text{SiO}_2$ -Pulver eingestäubt wird, das entweder Aluminium enthält, oder mit einer Aluminium enthaltenden Komponenten kombiniert ist. Dieses aluminiumhaltige  $\text{SiO}_2$ -Pulver wird unter Bildung der Zwischenschicht auf der Außenschicht abgelagert. Auf der Zwischenschicht wird in einem abschließenden Verfahrensschritt eine Innenschicht gebildet, indem wiederum  $\text{SiO}_2$ -Pulver in die
- 25 rotierende Metallform eingestreut und mittels Lichtbogens als transparente Innenschicht aufgeschmolzen wird. Die Innenschicht deckt danach die Zwischenschicht vollständig ab. Die Aluminium-haltige Zwischenschicht dient als Diffusionssperrschicht, indem sie eine Migration von Verunreinigungen in die Siliziumschmelze verhindern soll.

- 30 Aus der EP-A 748 885 sind ein Quarzglastiegel und ein Verfahren zu seiner

Herstellung bekannt, bei welchem die Innen- oder die Außenwandung eines handelsüblichen Quarzglastiegels mit einer chemischen Lösung behandelt werden, die Substanzen enthält, die als Keimbildner wirkend die Entglasung von Quarzglas zu Cristobalit fördern können. Als kristallisationsfördernde Substanzen werden

5 Erdalkali-, Bor-, und Phosphorverbindungen vorgeschlagen. Bevorzugt wird Bariumoxid eingesetzt. Beim Aufheizen des Quarzglastiegels während des Einkristall-Ziehverfahrens kristallisieren die Bereich um die so behandelten Wandungen unter Bildung von Cristobalit aus. Eine Kristallisation im Bereich der Tiegel-Außenwandung führt zu einer höheren mechanischen und thermischen Festigkeit des

10 Quarzglastiegels, während die Kristallisation im Bereich der Innenwandung auf eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit des Tiegels gegenüber dem chemischen Angriff der Schmelze abzielt.

Da die kristallisationsfördernden Substanzen erst in einem späten Stadium der Tiegelherstellung aufgebracht werden, ist bei einem Ausschuss der Schaden

15 besonders hoch. Darüber hinaus sind bei einer Beschichtung der Tiegel-Außenwandung besondere Maßnahmen erforderlich, um eine Beschädigung der Beschichtung - etwa während des Transports oder beim Einsatz des Tiegels zu vermeiden. Die als kristallisationsfördernde Substanzen eingesetzten Erdalkali-, Bor-, und Phosphorverbindungen können in die Siliziumschmelze gelangen und diese

20 verunreinigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Quarzglastiegel mit hoher thermischer Stabilität bereitzustellen, der wenig Verunreinigungen an die darin enthaltende Schmelze abgibt und der einfach handhabbar ist, sowie ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung eines derartigen Quarzglastiegels

25 anzugeben.

Hinsichtlich des Quarzglastiegels wird diese Aufgabe ausgehend von dem eingangs genannten Quarzglastiegel erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass dieses beim Aufheizen des Quarzglastiegels auf mindestens 1400 °C eine

30 Bildung von Cristobalit bewirkt.

Bei einem Einsatz zum Ziehen von Halbleiterkristallen wird der Quarzglastiegel auf

eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Halbleitermaterials erhitzt (bei Silizium 1425 °C). Ein wesentlicher Aspekt der Erfindung besteht darin, hierfür einen Quarzglasiegel bereitzustellen, der innerhalb der Tiegelwandung eine Zwischenschicht aufweist, von der ausgehend während dieses Einsatzes absichtlich  
5 eine Kristallisation des Quarzglases zu Cristobalit hervorgerufen wird. Hierzu wird in die Tiegelwandung im Bereich der Zwischenschicht mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge eingebracht, die geeignet ist, bei hohen Temperaturen die Kristallisation von Quarzglas zu Cristobalit zu bewirken.

Eine Kristallisation während der Herstellung des Quarzglasiegels wird gering gehalten  
10 oder ganz vermieden, wobei eine einsetzende Keimbildung im Hinblick auf die spätere Kristallisation förderlich ist. Eine einmal kristallisierte Zwischenschicht induziert beim Abkühlen des Quarzglasiegels wegen der Unterschiede in der Wärmedehnung von Quarz und Cristobalit mechanische Spannungen, die zu Rissen oder gar zum Bruch des Tiegels führen können. Im Idealfall zeigt der Quarzglasiegel  
15 nach seiner Herstellung keine Kristallisation, sondern nur Kristallkeime im Bereich der Zwischenschicht. Erst beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglasiegels bildet sich eine kristallisierte Zone im Bereich der Zwischenschicht, der dann mehrere Funktionen zukommen:

- Die kristallisierte Zwischenschicht trägt zur mechanischen und thermischen  
20 Stabilisierung des Quarzglasiegels bei und verlängert dessen Standzeit.
- Sie wirkt als Diffusionssperre für die Migration von Verunreinigungen aus der Außenschicht in Richtung der im Quarzglasiegel enthaltenen Schmelze.
- Da die Zwischenschicht im Verlaufe der Kristallisation zunehmend opak wird, trägt sie zu einer Homogenisierung des Temperaturfeldes beim Einsatz des  
25 Quarzglasiegels bei.

Das Einsetzen von Kristallisation im Bereich der Zwischenschicht hängt von der Art des Kristallisationsfördermittels und von dessen Konzentration im Bereich der Zwischenschicht ab. Für ein bestimmtes Kristallisationsfördermittel lässt sich die erforderliche Mindestkonzentration anhand weniger Versuche leicht ermitteln.

30 Da das Kristallisationsfördermittel oder die Kristallisationsfördermittel in der

Zwischenschicht eingeschlossen sind, können sie mit der Schmelze nicht in Berührung kommen, so dass eine Kontamination der Schmelze insoweit ausgeschlossen ist.

Es besteht auch nicht die Gefahr einer Beschädigung der Zwischenschicht, etwa  
5 beim Transport oder beim Einfüllen der Schmelze.

Vorzugsweise enthält das Kristallisationsfördermittel eine Aluminiumverbindung. Aluminium fördert in einer gewissen Konzentration nicht nur die Cristobalitbildung in Quarzglas, sondern es bindet insbesondere Lithium-haltige Verunreinigungen und wirkt als sogenanntes „Getter“ für Lithium-Ionen. Zudem diffundiert Aluminium in  
10 Quarzglas nur langsam und ist daher im Vergleich zu anderen Kristallisationsfördermitteln - die beispielsweise Barium enthalten - unkritischer für Anwendungen, bei denen es auf eine hohe Reinheit ankommt.

Als günstig hat sich eine Aluminiumverbindung in Form von Aluminiumnitrat erwiesen. Aluminiumnitrat ist eine handelsübliche Substanz und in hoher Reinheit  
15 kostengünstig erhältlich; es ist ungiftig und lässt sich in flüssiger Form homogen auftragen. Insbesondere bewirkt Aluminiumnitrat eine gleichmäßige und reproduzierbare Kristallisation in Quarzglas ohne die Gefahr einer Kontamination der im Quarzglastiegel enthaltenen Schmelze.

Alternativ dazu hat sich ein Kristallisationsfördermittel bewährt, das Cristobalit  
20 enthält. Cristobalit-Partikel in Quarzglas wirken als Keimbildner für die weitere Kristallisation, wobei besonders feinteilige Partikel für diesen Zweck förderlich sind. Da es sich um eine (zu Quarzglas) „arteigene“ Substanz handelt, sind Verunreinigungen der Schmelze ausgeschlossen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Quarzglastiegels weist die Tiegelwandung  
25 eine Außenschicht aus opakem Quarzglas auf, die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen ist, wobei die Zwischenschicht im Bereich der Außenschicht angeordnet ist. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Cristobalitphase und des Quarzglases des Tiegels kann es zu Rissen während des Herstellungsprozesses für den Quarzglastiegel,  
30 insbesondere beim Abkühlen, kommen. Daher wird während der Herstellung des

Quarzglastiegels keine oder allenfalls eine geringe Cristobalitbildung in der Zwischenschicht angestrebt, um das Entstehen von Spannungen beim Abkühlen zu vermeiden. Dies wird bei der bevorzugten Ausführungsform dadurch erreicht, dass das Kristallisationsfördermittel in den äußeren Bereich der Tiegelwandung – also in  
5 die Außenschicht - eingebracht wird. Bei der Herstellung des Tiegels wird - wie weiter unten noch näher erläutert - der äußere Bereich der Tiegelwandung erst in der letzten Phase mit hohen Temperaturen beaufschlagt, so dass die Cristobalitbildung dort nicht oder erst spät beginnt. Daher ist die Zwischenschicht vorzugsweise in einem äußeren Bereich der Tiegelwandung angeordnet, in welchem das darin  
10 enthaltene Kristallisationsfördermittel beim Schmelzprozess des Quarzglastiegels zwar ausreichend fest in die Quarzglasmatrix eingebaut wird, jedoch die Cristobalitbildung noch nicht oder nur unwesentlich eingesetzt hat.

Im Hinblick auf ein einfaches Herstellungsverfahren kann es auch zweckmäßig sein, bei einem Quarzglastiegel mit einer Tiegelwandung, die eine Außenschicht aus  
15 opakem Quarzglas aufweist, die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen ist, die Zwischenschicht zwischen der Außenschicht und der Innenschicht anzuordnen.

Bei einem Quarzglastiegel, bei dem über die Tiegelwandung mehrere Zwischenschichten verteilt sind, können die genannten Funktionen der  
20 Zwischenschichten, wie mechanische Stabilisierung, Wirkung als Diffusionssperre und Verbesserung des Wärmeverhaltens, gezielt an konkrete Erfordernisse beim bestimmungsgemäßen Einsatz angepaßt werden.

Hinsichtlich des Verfahrens wird die obengenannte Aufgabe ausgehend von dem eingangs beschriebenen Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass der  
25 Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass beim Aufheizen des Quarzglastiegels auf mindestens 1400 °C eine Bildung von Cristobalit bewirkt wird.

Wie bereits oben anhand der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens erläutert, wird beim Ziehen von Halbleiterkristallen der Quarzglastiegel auf eine  
30 Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur des jeweiligen Halbleitermaterials erhitzt. Diese beträgt im Fall von Silizium 1425 °C. Um unter anderem die

mechanische und thermische Stabilität des Quarzglasriegels zu verbessern, wird ein Quarzglasriegel bereitgestellt, der innerhalb der Tiegelwandung einen Bereich aufweist, von dem ausgehend während seines bestimmungsgemäßen Einsatzes absichtlich eine Kristallisation des Quarzglases zu Cristobalit herbeigeführt wird.

- 5 Hierzu wird bei der Herstellung des Quarzglasriegels in die Tiegelwandung mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende Zwischenschicht eingeschlossen, in die mindestens ein Kristallisationsfördermittel eingebracht wird, das nach Art und Menge die Kristallisation von Quarzglas zu Cristobalit bei hohen Temperaturen ( $T \geq 1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bewirkt.
- 10 Eine Kristallisation während der Herstellung des Quarzglasriegels selbst wird jedoch möglichst vermieden oder gering gehalten und auf eine einsetzende Keimbildung beschränkt. Die Gründe hierfür wurden bereits oben erörtert. Erst beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglasriegels bildet sich die kristallisierte Zone im Bereich der Zwischenschicht vollständig aus. Der kristallisierten
- 15 Zwischenschicht kommen dann mehrere Funktionen zu:
  - Sie trägt zur mechanischen und thermischen Stabilisierung des Quarzglasriegels bei und verlängert somit dessen Standzeit.
  - Sie wirkt als Diffusionssperre für die Migration von Verunreinigungen aus der Außenschicht in Richtung der im Quarzglasriegel enthaltenen Schmelze.
- 20 • Da die Zwischenschicht im Verlaufe der Kristallisation zunehmend opak wird, trägt sie zu einer Homogenisierung des Temperaturfeldes beim Einsatz des Quarzglasriegels bei.

- Da das Kristallisationsfördermittel in der Zwischenschicht eingeschlossen ist, kann es mit der Schmelze nicht in Berührung kommen, so dass eine Kontamination der
- 25 Schmelze ausgeschlossen ist.

Das Einsetzen von Kristallisation im Bereich der Zwischenschicht hängt von der Art des Kristallisationsfördermittels und von dessen Konzentration im Bereich der Zwischenschicht ab. Die erforderliche Mindestkonzentration ist für ein bestimmtes Kristallisationsfördermittel anhand weniger Versuche leicht zu ermitteln.



Auch eine Beschädigung der Zwischenschicht, etwa beim Transport oder beim Einfüllen der Schmelze, ist ausgeschlossen.

Das Kristallisationsfördermittel wird bei der Tiegelherstellung in die Zwischenschicht eingebracht. Eine nachträgliche und separate Behandlung des ansonsten

- 5 fertiggestellten Quarzglasriegels – wie bei dem eingangs beschriebenen Verfahren nach dem Stand der Technik – ist nicht erforderlich.

Bevorzugte Verfahrensweisen ergeben sich aus den Verfahrens-Unteransprüchen.

Hinsichtlich des bevorzugt eingesetzten Kristallisationsfördermittels - zum einen in Form einer Aluminiumverbindung, die vorzugsweise aus Aluminiumnitrat besteht,

- 10 zum anderen in Form von fein verteilten Cristobalit-Partikeln - wird auf die Erläuterungen zum erfindungsgemäßen Quarzglasriegel hingewiesen.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und darauf mindestens teilweise eine Innenschicht zu erzeugen, wobei die

Zwischenschicht im Bereich der Außenschicht gebildet wird. Aufgrund der

- 15 unterschiedlichen Wärmedehnung von Cristobalitphase und Quarzglas und der damit einhergehenden Induzierung von Spannungen wird eine Ausbildung von Cristobalit während der Tiegelherstellung weitgehend vermeiden, indem die Zwischenschicht im äußeren Bereich der Tiegelwandung (in der Außenschicht) erzeugt wird, da der äußere Bereich der Tiegelwandung erst in der letzten Phase mit hohen

- 20 Temperaturen beaufschlagt wird, so dass die Cristobalitbildung dort nicht oder erst spät gestartet wird. Dies beruht darauf, dass bei der Tiegelherstellung das Verglasen der Tiegelwandung üblicherweise mittels einer innerhalb des Tiegels angeordneten Heizquelle erfolgt, so dass sich beim Verglasen der Tiegelwandung die Schmelzfront von innen nach außen bewegt. Da die Zwischenschicht vorzugsweise in einem

- 25 äußeren Bereich der Tiegelwandung angeordnet ist, wird das darin enthaltene Kristallisationsfördermittel beim Verglasen zwar ausreichend fest in die Glasmatrix eingebaut, eine Cristobalitbildung wird jedoch gering gehalten oder ganz vermieden, wobei eine einsetzende Keimbildung im Hinblick auf die spätere Kristallisation förderlich ist.

- 30 Im Hinblick auf ein einfaches Herstellungsverfahren kann es auch zweckmäßig sein, einen Quarzglasriegel mit einer Außenschicht aus opakem Quarzglas zu erzeugen,

die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen wird, wobei die Zwischenschicht zwischen der Außenschicht und der Innenschicht gebildet wird.

Besonders einfach gestaltet sich das Aufbringen des Kristallisationsfördermittels  
5 durch Auftragen einer das Kristallisationsfördermittel enthaltenden Flüssigkeit, wobei diese vorzugsweise durch Aufsprühen auf rotierende Tiegelwandung aufgebracht wird.

Zweckmäßigerweise wird die Flüssigkeit durch Ultraschallzerstäubung aufgebracht. Dadurch wird eine besonders feine und homogene Verteilung des  
10 Kristallisationsfördermittels erreicht.

In einer gleichermaßen geeigneten Verfahrensvariante erfolgt das Aufbringen der Flüssigkeit mittels einer entlang der Tiegelwandung bewegbaren Düse. Mittels der beweglichen Düse wird das Kristallisationsfördermittel in flüssiger Form auf die  
15 Tiegelwandung aufgebracht, wodurch eine gleichmäßige Benetzung der  $\text{SiO}_2$ -Körner und damit eine homogene Kristallisation erreicht wird. Die Beweglichkeit der Düse erleichtert die Einhaltung eines gleichen Abstands zur Tiegelwandung und die Erzeugung einer vorgegebenen Schichtdicke des Kristallisationsfördermittels.

Als besonders günstig hat es sich erwiesen, mehrere über die Tiegelwandung verteilte Zwischenschichten zu erzeugen. Hierdurch kann die Wirkung der  
20 Zwischenschichten, wie mechanische Stabilisierung, Wirkung als Diffusionssperre und Homogenisierung des Temperaturfeldes, gezielt an konkrete Erfordernisse beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglastiegels angepaßt werden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Patentzeichnung näher erläutert. In der Zeichnung zeigen anhand schematischer  
25 Darstellungen im einzelnen:

**Figur 1** ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels gemäß der Erfindung anhand einer zur Durchführung des Verfahrens geeigneten Vorrichtung,

**Figur 2** einen Längsschnitt durch die Wandung eines erfindungsgemäßen Quarzglastiegels vor seinem Einsatz, und

**Figur 3** einen Längsschnitt durch die Wandung des Quarzglas-Tiegels gemäß Figur 2 nach seinem bestimmungsgemäßen Einsatz.

Anhand der in **Figur 1** schematisch dargestellten Vorrichtung wird nachfolgend die Herstellung eines erfindungsgemäßen Quarzglas-Tiegels näher erläutert, wobei ein

5 Kristallisationsfördermittel in Form von Aluminiumnitrat durch Sprühen in die Tiegelwandung eingebracht wird.

Die Vorrichtung gemäß Figur 1 umfaßt eine metallische Schmelzform 1, die mit einem Außenflansch 2 auf einem Träger 3 aufliegt. Der Träger 3 ist um die Mittelachse 4 in beliebiger Rotationsrichtung 5 rotierbar. In die Schmelzform 1 ragt

10 eine an einem Halter befestigte Sprühdüse 9, die - wie anhand der Richtungspfeile 10 angedeutet - innerhalb der Schmelzform 1 in x- und y-Richtung verfahrbar ist. Außerdem ist die Sprühdüse 9 kippbar, wie dies der Richtungspfeil 11 angibt, so dass jede Stelle innerhalb der Schmelzform 1 für die Sprühdüse 9 erreichbar ist.

An die Sprühdüse 9 sind eine Zuführung 12 für eine Aluminiumnitratlösung und eine

15 Druckgasleitung 13, mittels der der Sprühdruk variabel einstellbar ist, angeschlossen.

### **1. Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren**

In einem ersten Verfahrensschritt werden an der Innenwandung der Schmelzform 1 mehrere Körnungslagen aus natürlichem Quarz erzeugt; nämlich eine Außenlage 6

20 mit einer Schichtdicke von etwa 7 mm und eine Zwischenlage 7.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird bei anhaltender Rotation der Schmelzform 1 mittels der Sprühdüse 9 Aluminiumnitratlösung auf die Zwischenlage 7 gleichmäßig aufgesprüht. Die Sprühposition und die Intensität der Besprühung sind dabei wie oben angegeben einstellbar. Dabei bildet sich auf der Zwischenlage 7 ein dünner, im

25 wesentlichen geschlossener Oberflächenfilm aus, wobei überschüssige Flüssigkeit sofort verdunstet und Aluminiumnitrat zurückbleibt. Die Dicke dieses Oberflächenfilms ergibt sich durch die Größe der benetzten  $\text{SiO}_2$ -Körner und die Eindringtiefe bei der oberflächlichen Benetzung und liegt somit bei mindestens einer halben Körnungsdicke.

In einem dritten Verfahrensschritt wird erneut Quarzkörnung in die Schmelzform 1 eingestreut und auf der Zwischenlage 7 eine Innenlage 8 aus Quarzkörnung mit einer Schichtdicke von 6 mm erzeugt. Anschließend werden die einzelnen Körnungslagen (6, 7, 8) unter Bildung des Quarzglasriegels erschmolzen.

- 5 Dabei wird darauf geachtet, dass im Bereich der Zwischenlage 7 keine oder allenfalls geringe Kristallisation einsetzt. Das Aluminiumnitrat bewirkt jedoch lokal eine Keimbildung im Bereich der Zwischenlage 7, die beim erneuten Aufheizen des Quarzglasriegels auf eine Temperatur von 1400 °C oder mehr zu einer Kristallisation des Quarzglases in diesem Bereich führt, so dass es dort zur Ausbildung einer ganz  
10 oder teilweise kristallinen Stabilisierungsschicht kommt. Die Lage dieser Stabilisierungsschicht wird durch die Schichtdicken von Außenlage 6 und Innenlage 8 bei der Herstellung des Quarzglasriegels vorgegeben.

- Ein Ausschnitt durch die Wandung eines weiteren Quarzglasriegels ist schematisch in **Figur 2** in einem Längsschnitt dargestellt. Daraus ist die örtliche Lage der  
15 Zwischenlage 21 innerhalb der Tiegelfwandung ersichtlich. Die Außenschicht 20 enthält eine Vielzahl von Blasen und wirkt dadurch opak. Im fertigen Quarzglasriegel liegt die Dicke der opaken Außenschicht 20 - je nachdem, ob im Bodenbereich des Tiegels oder im Seitenbereich gemessen wird – im Bereich zwischen ca. 5 mm bis ca. 15 mm. Innerhalb der Außenschicht 20 ist die Zwischenlage 21 im Sinne der  
20 vorliegenden Erfindung ausgebildet. Die Zwischenlage 21 besteht lediglich aus mit Aluminiumnitrat benetzten SiO<sub>2</sub>-Partikeln, wobei sich die Benetzung etwa über eine Körnungslage erstreckt. Sie ist in Figur 2 aus Darstellungsgründen übertrieben dick eingezeichnet. Die Zwischenlage 21 verläuft – radial über die Wandung gesehen - etwa in der Mitte der Außenschicht 20. Auf der Außenschicht 20 ist eine glatte,  
25 transparente Innenschicht 22 aus hochreinem SiO<sub>2</sub> ausgebildet, die eine Stärke von etwa 2,5 mm hat. Die Innenschicht 22 zeichnet sich durch hohe mechanische, thermische und chemische Festigkeit aus.

- Figur 3** zeigt in schematischer Darstellung den gleichen Ausschnitt durch die Wandung des Quarzglasriegels wie Figur 2, jedoch nach dem Einsatz des  
30 Quarzglasriegels beim Ziehen eines Silizium-Einkristalls nach dem Czochralski-Verfahren. Dabei wird der Tiegel über mehrere Stunden auf eine Temperatur oberhalb von 1400 °C erhitzt. Während dieser Zeit bildet sich ausgehend von der

Zwischenlage 21 eine Kristallisationszone 30 aus, die sich in der Tiegelwandung im wesentlichen radial nach beiden Seiten der Zwischenlage 21 ausbreitet. Die Kristallisationszone 30 erfüllt im Verlauf des Einsatzes des Quarzglasriegels mehrere Funktionen: Sie trägt zur mechanischen und thermischen Stabilisierung des Quarzglasriegels bei und verlängert somit dessen Standzeit; sie wirkt als Diffusionssperre für die Migration von Verunreinigungen aus der Außenschicht in Richtung der im Quarzglasriegel enthaltenen Schmelze und sie homogenisiert das Temperaturfeld, nachdem sie aufgrund des Kristallwachstums zunehmend opak geworden ist.

## 10 **2. Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren**

Bei einem zweiten Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren wird wie beim 1. Ausführungsbeispiel zunächst eine gleichmäßig dicke Quarzkörnungs-Schicht geformt und darauf in einem zweiten Verfahrensschritt bei anhaltender Rotation der Schmelzform mittels der beweglichen Sprühdüse eine

15 Aluminiumnitratlösung gleichmäßig aufgesprüht.

Daraufhin wird erneut Quarzsand in die Schmelzform eingebracht und mittels Schablone zu einer dünnen Körnungsschicht abgeformt. Auf dieser Körnungsschicht wird anschließend unter Bildung einer zweiten, inneren Zwischenschicht erneut Aluminiumnitratlösung gleichmäßig aufgesprüht.

20 Anschließend wird erneut Quarzkörnung in die Schmelzform eingestreut und auf der inneren Zwischenschicht eine weitere Quarzkörnungs-Schicht gebildet.

Die Zwischenlage umfasst hier zwei separate und in der Tiegelwandung eingeschlossene Filme mit Kristallisationsfördermitteln, von denen beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglas-Tiegels eine Kristallisation ausgeht und die dabei einen gemeinsamen kristallisierten Bereich erzeugen.

25

## **3. Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren**

Bei einem dritten Ausführungsbeispiel für das erfindungsgemäße Verfahren wird wie beim 1. Ausführungsbeispiel zunächst eine gleichmäßig dicke Quarzkörnungs-Schicht geformt.

Anschließend wird hochreine  $\text{SiO}_2$ -Körnung in die rotierende Schmelzform eingestreut, gleichzeitig mittels Lichtbogen aufgeschmolzen und so allmählich ein erster Bereich einer transparenten Quarzglasschicht mit einer Schichtdicke von ca. 2 mm aufgebaut.

- 5 Auf der Quarzglasschicht wird eine Zwischenschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung erzeugt, indem eine mit einer Aluminium-haltigen Lösung benetzte Körnung in die Schmelzform eingestreut und gleichermaßen wie die transparente Quarzglasschicht unmittelbar verglast wird.

Auf der so erzeugten Zwischenschicht wird nach dem beschriebenen

- 10 Einstreuverfahren abschließend ein zweiter Bereich einer transparenten Quarzglasschicht aus undotiertem  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit einer Dicke von 2 mm erzeugt.

### Patentansprüche

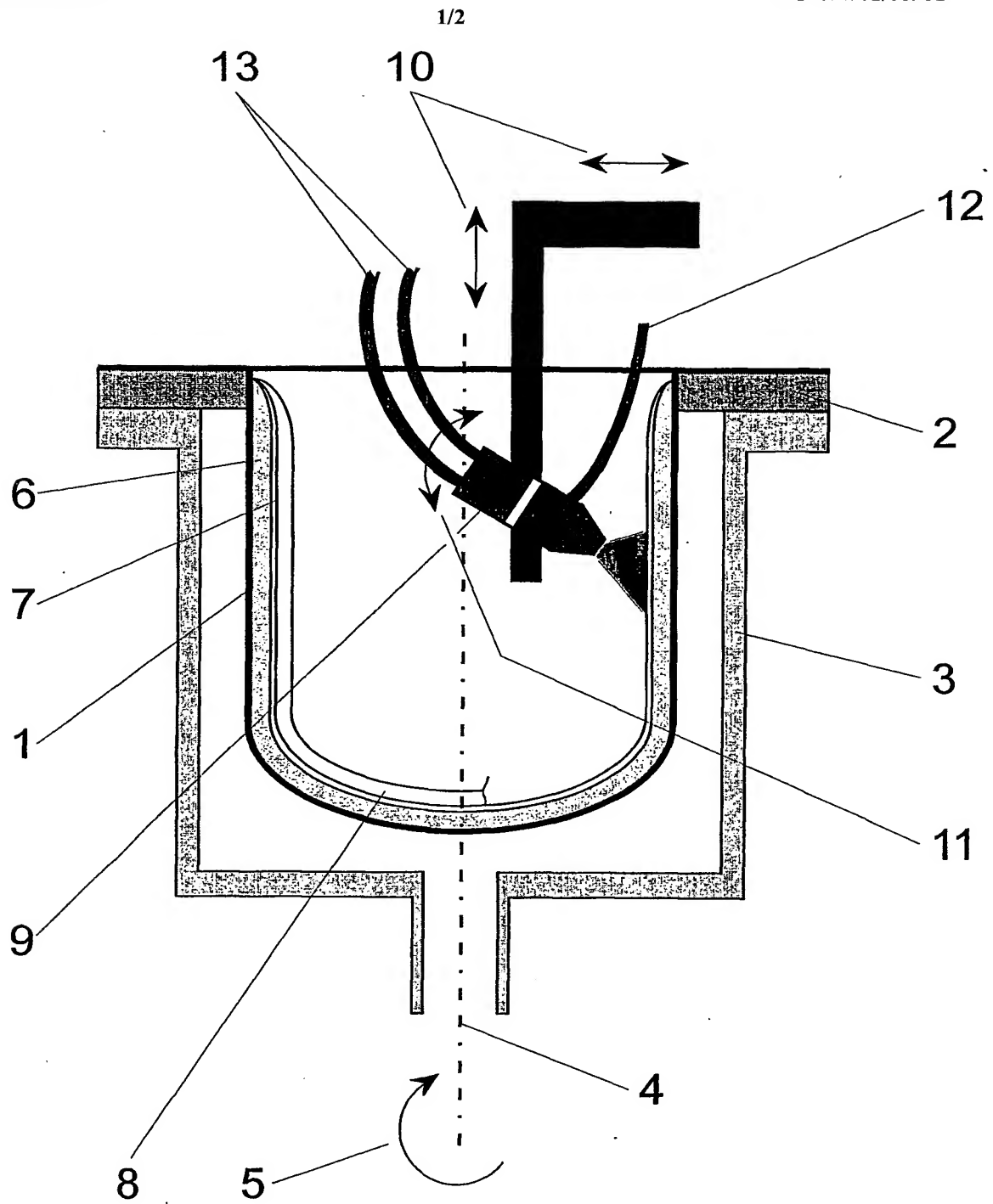
1. Quarzglasiegel, mit einer Tiegelwandung, in der mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht eingeschlossen ist, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass dieses beim Aufheizen des Quarzglasiegels auf mindestens 1400 °C eine Bildung von Cristobalit bewirkt.
2. Quarzglasiegel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallisationsfördermittel eine Aluminiumverbindung enthält.
3. Quarzglasiegel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumverbindung aus Aluminiumnitrat besteht.
4. Quarzglasiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallisationsfördermittel Cristobalit enthält.
5. Quarzglasiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Tiegelwandung eine Außenschicht aus opakem Quarzglas aufweist, die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen ist, und dass die Zwischenschicht im Bereich der Außenschicht angeordnet ist.
6. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Tiegelwandung eine Außenschicht aus opakem Quarzglas aufweist, die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen ist, und dass die Zwischenschicht zwischen der Außenschicht und der Innenschicht angeordnet ist.
7. Quarzglasiegel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Tiegelwandung eine Außenschicht aus opakem Quarzglas aufweist, die mindestens teilweise mit einer Innenschicht aus transparentem Quarzglas versehen ist, und dass die Zwischenschicht im Bereich der Innenschicht angeordnet ist.

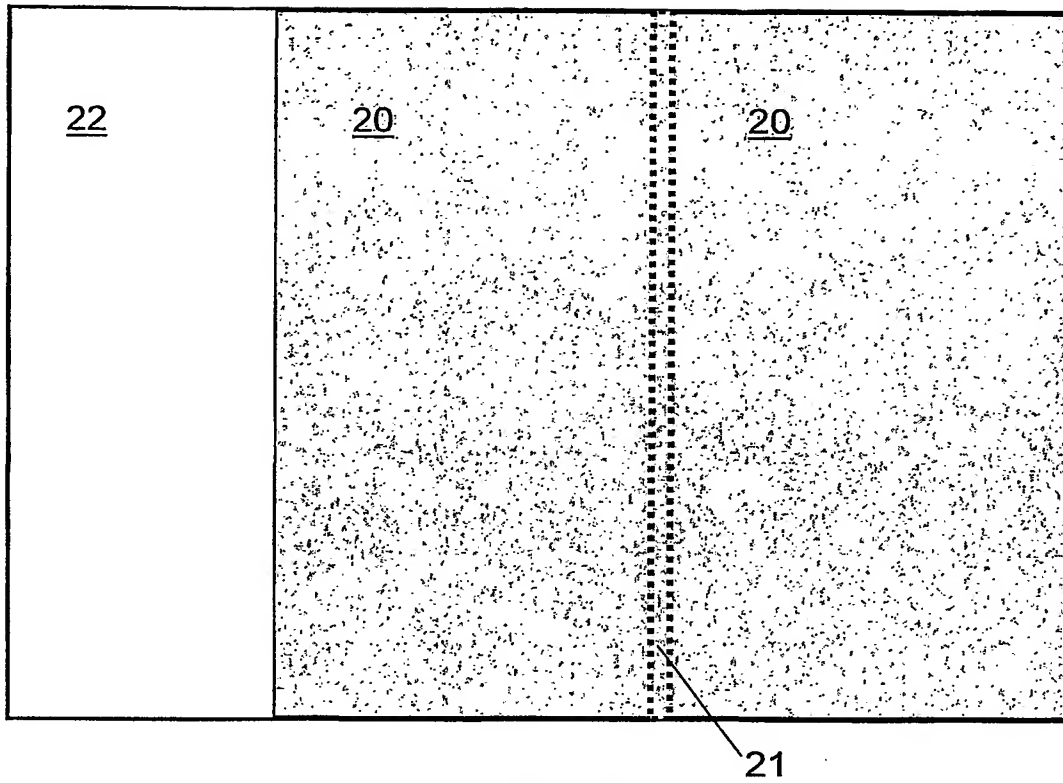
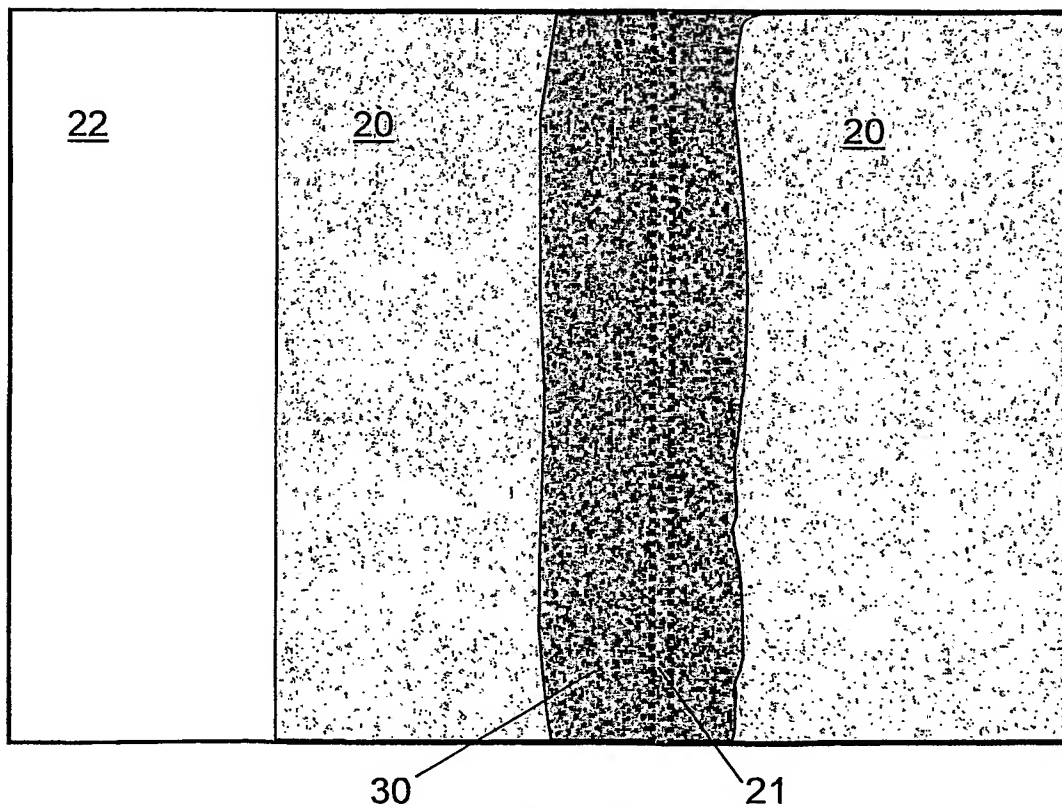
8. Quarzglastiegel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass über die Tiegelwandung mehrere Zwischenschichten verteilt sind.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels, indem ein Tiegel mit einer Tiegelwandung aus Quarzglas, in welcher mindestens eine einen Dotierstoff enthaltende  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht eingeschlossen wird, bereitgestellt wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierstoff mindestens ein Kristallisationsfördermittel in einer Art und Menge enthält, derart, dass beim  
10 Aufheizen des Quarzglastiegels auf mindestens  $1400^\circ\text{C}$  eine Bildung von Cristobalit bewirkt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallisationsfördermittel eine Aluminiumverbindung enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumverbindung aus Aluminiumnitrat besteht.
- 15 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Kristallisationsfördermittel Cristobalit enthält.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und darauf  
20 mindestens teilweise eine Innenschicht erzeugt wird, wobei im Bereich der Außenschicht das mindestens eine Kristallisationsfördermittel unter Bildung der Zwischenschicht aufgebracht wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und darauf mindestens teilweise eine Innenschicht erzeugt wird, wobei das  
25 mindestens eine Kristallisationsfördermittel unter Bildung der Zwischenschicht zwischen der Außenschicht und der Innenschicht aufgebracht wird.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Außenschicht aus opakem Quarzglas und darauf mindestens teilweise eine Innenschicht erzeugt wird, wobei das



mindestens eine Kristallisationsfördermittel unter Bildung der Zwischenschicht im Bereich der Innenschicht aufgebracht wird.

- 5 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen des Kristallisationsfördermittels durch Auftragen einer das Kristallisationsfördermittel enthaltenden Flüssigkeit erfolgt.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit durch Aufsprühen aufgebracht wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit durch Ultraschallzerstäubung aufgebracht wird.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit mittels einer entlang der Tiegelwandung bewegbaren Düse aufgebracht wird.
20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mehrere über die Tiegelwandung verteilte Zwischenschichten erzeugt werden.

**Fig. 1**

**Fig. 2****Fig. 3**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte      Application No  
PCT/EP 01/08981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7    C30B15/10    C03B19/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7    C30B    C03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 911 429 A (HERAEUS QUARZGLAS ;SHINETSU QUARTZ PROD (JP)) 28 April 1999 (1999-04-28) paragraph '0018!; claims; example 1	1-4, 9-12, 14, 16-20
A	US 4 102 666 A (BAUMLER PETER ET AL) 25 July 1978 (1978-07-25) claims; example 1	1-20
A	US 5 885 071 A (WATANABE HIROYUKI ET AL) 23 March 1999 (1999-03-23) column 3, line 20 - line 46; claims	1-20
A	US 5 053 359 A (LOXLEY TED A ET AL) 1 October 1991 (1991-10-01) column 3, line 23 - column 5, line 2; figure 2	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2001

Date of mailing of the international search report

13/12/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 01/08981

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0911429	A	28-04-1999	EP 0911429 A1	28-04-1999
			JP 11171684 A	29-06-1999
			US 6106610 A	22-08-2000
<hr/>				
US 4102666	A	25-07-1978	DE 1771077 A1	13-01-1972
			CH 527134 A	31-08-1972
			DE 1696061 A1	21-10-1971
			FR 2002417 A5	17-10-1969
			GB 1245027 A	02-09-1971
			NL 6902534 A ,B	26-08-1969
			US 3776809 A	04-12-1973
			US 3927697 A	23-12-1975
			CH 514512 A	31-10-1971
			FR 2005160 A5	05-12-1969
			GB 1255551 A	01-12-1971
			NL 6904878 A ,B	02-10-1969
			US 3660015 A	02-05-1972
<hr/>				
US 5885071	A	23-03-1999	JP 9255476 A	30-09-1997
			DE 19710672 A1	06-11-1997
			FR 2746092 A1	19-09-1997
<hr/>				
US 5053359	A	01-10-1991	US 5389582 A	14-02-1995
<hr/>				

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int les Aktenzeichen

PCT/EP 01/08981

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C30B15/10 C03B19/09

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C30B C03B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, IBM-TDB

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 911 429 A (HERAEUS QUARZGLAS ;SHINETSU QUARTZ PROD (JP)) 28. April 1999 (1999-04-28) Absatz '0018!; Ansprüche; Beispiel 1	1-4, 9-12, 14, 16-20
A	US 4 102 666 A (BAUMLER PETER ET AL) 25. Juli 1978 (1978-07-25) Ansprüche; Beispiel 1	1-20
A	US 5 885 071 A (WATANABE HIROYUKI ET AL) 23. März 1999 (1999-03-23) Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 46; Ansprüche	1-20
A	US 5 053 359 A (LOXLEY TED A ET AL) 1. Oktober 1991 (1991-10-01) Spalte 3, Zeile 23 - Spalte 5, Zeile 2; Abbildung 2	1-20



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mauger, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte \kennzeichen  
PCT/EP 01/08981

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0911429	A	28-04-1999	EP	0911429 A1	28-04-1999
			JP	11171684 A	29-06-1999
			US	6106610 A	22-08-2000
US 4102666	A	25-07-1978	DE	1771077 A1	13-01-1972
			CH	527134 A	31-08-1972
			DE	1696061 A1	21-10-1971
			FR	2002417 A5	17-10-1969
			GB	1245027 A	02-09-1971
			NL	6902534 A ,B	26-08-1969
			US	3776809 A	04-12-1973
			US	3927697 A	23-12-1975
			CH	514512 A	31-10-1971
			FR	2005160 A5	05-12-1969
			GB	1255551 A	01-12-1971
			NL	6904878 A ,B	02-10-1969
			US	3660015 A	02-05-1972
US 5885071	A	23-03-1999	JP	9255476 A	30-09-1997
			DE	19710672 A1	06-11-1997
			FR	2746092 A1	19-09-1997
US 5053359	A	01-10-1991	US	5389582 A	14-02-1995